

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 10535p	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/07855	International filing date (day/month/year) 15 October 1999 (15.10.99)	Priority date (day/month/year) 20 October 1998 (20.10.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC H01M 4/02		
Applicant FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 7 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☒ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 11 May 2000 (11.05.00)	Date of completion of this report 17 January 2001 (17.01.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/07855

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):

☒ the international application as originally filed.

☐ the description, pages 1-4,6-11,13-17, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages 5,12, filed with the letter of 10 October 2000 (10.10.2000),
pages _____, filed with the letter of _____.

☐ the claims, Nos. _____, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. 1-20, filed with the letter of 29 December 2000 (29.12.2000),
Nos. _____, filed with the letter of _____.

☐ the drawings, sheets/fig 1/3-3/3, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages _____

☐ the claims, Nos. _____

☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 99/07855

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-20	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-20	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-20	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The reference documents cited in the search report concern pasty materials containing a polymer (A) and used for producing components of electrochemical cells. WO-A-98/18173 (see, in particular, page 2, line 16 - page 6, line 26) describes the production of electrodes and electrolytes composed of a polymer mass, a "toughening agent" such as aluminium oxide or silicium oxide, and an inorganic salt in a solvent. The proposed solvents are of an entirely organic nature.

Document US-A-5 456 000, which is cited in the application, describes a method in which an electrolyte is produced from a polymer matrix made of a polyvinylidene difluoride-hexafluoropropylene copolymer and a plasticiser, the plasticiser is then dissolved out of the matrix and an electrolyte solution is deposited in the resulting cavities. This electrolyte solution is also entirely organic.

The independent claims of the present application differ from the cited prior art by the inorganic liquid (B), which represents an electrode material, an intermediate conductor or an electrolyte containing maximum 70% by volume of a water-miscible organic solvent.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 99/07855

None of the search report citations gives any indication of any solvents for the electrolyte other than entirely organic solvents, nor do they mention liquid inorganic electrodes.

The subject matter of Claims 1-20 is therefore novel and non-obvious in relation to the non-previously published search report citations. Consequently, the requirements of PCT Article 33(1) are met in relation to those documents.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)
THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 99/07855

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: BOX VI

The present application rightly claims the priority of 28 February 1999 (DE-199 08 532.3). Consequently, the P and X documents cited in the international search report do not constitute relevant prior art.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG FÜR DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
IM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 10535p	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/ 07855	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 15/10/1999	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 20/10/1998
Anmelder FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG ... et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der Sprache ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. 1

☒ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ keine der Abb.

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 H01M4/02 H01M4/04 H01M4/06 H01M4/62 H01M8/10
H01M10/40 H01M6/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98 18173 A (GOLOVIN MILTON NEAL ; BRODD RALPH (US); ISAACSON MARK (US); CHALONE) 30. April 1998 (1998-04-30)	1-5, 8, 9, 13, 14, 16, 21, 22, 25-27
A	Seite 2, Zeile 16 - Zeile 25 Seite 3, Zeile 18 - Seite 4, Zeile 5 Seite 4, Zeile 23 - Seite 5, Zeile 9 Seite 5, Zeile 23 - Seite 6, Zeile 19 Seite 8, Zeile 10 - Zeile 15 Seite 9, Zeile 2 - Zeile 16 Seite 10, Zeile 24 - Seite 11, Zeile 9 Seite 13, Zeile 25 - Seite 14, Zeile 26 Seite 15, Zeile 1 - Seite 16, Zeile 12 Seite 22, Zeile 22 - Seite 23, Zeile 25 Beispiel 4C	11, 24, 28, 30
	— — — — — — / —	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"g" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

25. Februar 2000

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

06/03/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentaan 2
NL - 2200 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gamez, A

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>WO 97 49106 A (LITHIUM TECHNOLOGY CORP ;KEJHA JOSEPH B (US)) 24. Dezember 1997 (1997-12-24)</p> <p>Seite 1, Zeile 3 - Zeile 10 Seite 5, Zeile 20 -Seite 6, Zeile 22 Seite 9, Zeile 15 -Seite 10, Zeile 14 Beispiel 2 Seite 17, Zeile 13 - Zeile 22 Ansprüche 1,2,7</p>	1,2,4,5, 8,9,13, 14,16, 21,23,24
X	<p>US 5 648 011 A (BLONSKY PETER MILLER) 15. Juli 1997 (1997-07-15)</p> <p>Spalte 3, Zeile 31 - Zeile 40 Spalte 4, Zeile 3 - Zeile 64 Spalte 5, Zeile 13 - Zeile 49</p>	1,2,4,5, 8,9,13, 14,21, 24,26,27
P,X	<p>WO 99 44245 A (PELED EMANUEL ;DUVDEVANI TAIR (IL); MELMAN AVI (IL); UNIV RAMOT (I) 2. September 1999 (1999-09-02)</p> <p>Seite 3, Zeile 5 - Zeile 28 Seite 4, Zeile 4 - Zeile 29 Seite 5, Zeile 4 - Zeile 7 Seite 6, Zeile 9 - Zeile 13 Seite 7, Zeile 21 - Zeile 27 Seite 8, Zeile 6 - Zeile 24 Seite 9, Zeile 18 - Zeile 27 Seite 11, Zeile 3 - Zeile 20 Ansprüche 1,2,6-9,23,24,26; Beispiele 5,9; Tabelle 1</p>	1,2,4,5, 8,13,14, 21,22, 24,25
A	<p>JP 10 247417 A (SAMSUNG DISPLAY DEVICES CO LTD) 14. September 1998 (1998-09-14)</p> <p>-& US 6 001 509 A (SAMSUNG DISPLAY DEVICES CO LTD) 14. Dezember 1999 (1999-12-14) Spalte 2, Zeile 39 - Zeile 43 Spalte 2, Zeile 55 - Zeile 62 Spalte 3, Zeile 39 - Zeile 43 Spalte 3, Zeile 50 - Zeile 53 Spalte 7, Zeile 27 - Zeile 67</p>	16,30
X	<p>JP 10 247417 A (SAMSUNG DISPLAY DEVICES CO LTD) 14. September 1998 (1998-09-14)</p> <p>-& US 6 001 509 A (SAMSUNG DISPLAY DEVICES CO LTD) 14. Dezember 1999 (1999-12-14) Spalte 2, Zeile 39 - Zeile 43 Spalte 2, Zeile 55 - Zeile 62 Spalte 3, Zeile 39 - Zeile 43 Spalte 3, Zeile 50 - Zeile 53 Spalte 7, Zeile 27 - Zeile 67</p>	1,2,4,5, 8,9,13, 14,16, 21-24
P,X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 05, 31. Mai 1999 (1999-05-31) & JP 11 031414 A (SHOWA DENKO KK), 2. Februar 1999 (1999-02-02)</p>	1,21
A	<p>Zusammenfassung</p>	26

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

P/EP 99/07855

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9818173	A	30-04-1998	AU 4751297 A		15-05-1998
			EP 0951743 A		27-10-1999
WO 9749106	A	24-12-1997	US 5529707 A		25-06-1996
US 5648011	A	15-07-1997	NONE		
WO 9944245	A	02-09-1999	AU 2636999 A		15-09-1999
JP 10247417	A	14-09-1998	US 6001509 A		14-12-1999
JP 11031414	A	02-02-1999	NONE		

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : H01M 4/02, 4/04, 4/06, 4/62, 8/10, 10/40, 6/18		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/24068
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. April 2000 (27.04.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/07855		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 15. Oktober 1999 (15.10.99)			
(30) Prioritätsdaten: 198 48 255.8 20. Oktober 1998 (20.10.98) DE 199 08 532.3 28. Februar 1999 (28.02.99) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, D-80636 München (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BIRKE, Peter [DE/DE]; Drosselweg 2, D-25524 Itzehoe (DE); NEUMANN, Gerold [DE/DE]; Akazienweg 21a, D-25469 Halstenbeck (DE).			
(74) Anwälte: OLGEMÖLLER, Luitgard usw.; Leonhard Olgemöller Fricke, Postfach 10 09 57, D-80083 München (DE).			

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

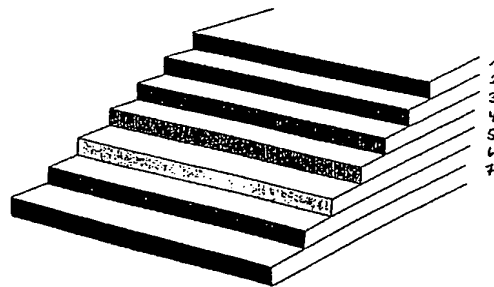
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: PASTY MATERIALS COMPRISING INORGANIC, FLUID CONDUCTORS AND LAYERS PRODUCED THEREFROM, AND ELECTROCHEMICAL COMPONENTS MADE FROM THESE LAYERS

(54) Bezeichnung: PASTÖSE MASSEN MIT ANORGANISCHEN, FLÜSSIGEN LEITERN UND DARAUS HERGESTELLTE SCHICHTEN UND ELEKTROCHEMISCHE BAUELEMENTE

(57) Abstract

The invention relates to pasty materials which can be used in electrochemical components and which comprise a heterogeneous mixture made of (A) a matrix that either contains or consists of at least one organic polymer, the precursors thereof or the prepolymers thereof; (B) of an inorganic or essentially inorganic fluid which can be electrochemically activated and which does not or essentially does not dissolve the matrix, and optionally of; (C) a powdery solid which is essentially inert with regard to the fluid that can be electrochemically activated. The invention also relates to layers which are self-supporting or which rest on a substrate and which comprise a heterogeneous mixture (A) of a matrix as defined in one of the pending Claim Nos. 1 to 7 which either contains or consists of at least one organic polymer; (B) of an inorganic or essentially inorganic fluid which can be electrochemically activated and which does not or essentially does not dissolve the matrix, and optionally of; (C) a powdery solid which is essentially inert with regard to the fluid that can be electrochemically activated. In addition, the invention relates to layer assemblies which have electrochemical properties and which contain layers of the aforementioned type. The layers or the layer assemblies can be advantageously used in the production of batteries, low-temperature fuel cells, solar cells or electrochemical sensors.



(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft in elektrochemischen Bauelementen verwendbare, pastöse Massen, umfassend eine heterogene Mischung aus (A) einer mindestens ein organisches Polymer, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymere enthaltenden oder hieraus bestehenden Matrix, (B) einer elektrochemisch aktivierbaren, die Matrix nicht oder im wesentlichen nicht lösenden, anorganischen oder im wesentlichen anorganischen Flüssigkeit, und ggf. (C) einem pulverförmigen Feststoff, der gegenüber der elektrochemisch aktivierbaren Flüssigkeit im wesentlichen inert ist. Weiterhin betrifft sie selbsttragende oder auf einem Substrat aufliegende Schichten, umfassend eine heterogene Mischung aus (A) einer mindestens ein organisches Polymer enthaltenden oder hieraus bestehenden Matrix wie in einem der voranstehenden Ansprüche 1 bis 7 definiert, (B) einer elektrochemisch aktivierbaren, die Matrix nicht oder nicht wesentlich lösenden, anorganischen oder im wesentlichen anorganischen Flüssigkeit, und ggf. (C) einem pulverförmigen Feststoff, der gegenüber der elektrochemisch aktivierbaren Flüssigkeit im wesentlichen inert ist, sowie Schichtverbünde mit elektrochemischen Eigenschaften, die solche Schichten enthalten. Die Schichten bzw. Schichtverbünde lassen sich vorteilhaft zur Herstellung von Batterien, Niedertemperaturbrennstoffzellen, Solarzellen oder elektrochemischen Sensoren einsetzen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Pastöse Massen mit anorganischen, flüssigen Leitern und daraus hergestellte Schichten und elektrochemische Bauelemente

Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige Materialien mit elektrochemischen Eigenschaften, und zwar insbesondere pastöse Massen, aus diesen Massen herstellbare selbsttragende oder auf einem Substrat aufliegende, ggf. flexible Schichten und daraus hergestellte Schichtverbünde, die als Primärbatterien, Akkumulatoren, Niedertemperaturbrennstoffzellen, Solarzellen oder dergleichen verwendbar sind.

Seit Beginn der siebziger Jahre hat man versucht, elektrochemische Bauelemente wie Akkumulatoren oder dergleichen in Form dünner Schichten zu erzeugen. Das Ziel ist es, Folienverbünde zu erhalten, die durch eine extrem hohe Kontaktfläche zwischen den einzelnen elektrochemischen Bestandteilen wie Elektroden und Elektrolyten, bezogen auf das eingesetzte Volumen an elektrochemisch aktivem Material, besonders günstige Lade- und Entladeeigenschaften aufweisen. In speziellen Fällen benötigt man darüber hinaus eine hohe Flexibilität solcher Verbünde, so daß diese aufgerollt oder einer anderen gewünschten Form angepaßt werden können.

Um derartige Elektrodenmaterialien herzustellen, ist man bisher von festem oder zähflüssigem Teflon ausgegangen, welches mit einem gewissen Prozentsatz Kohlenstoff und dem eigentlichen Elektrodenmaterial gemischt und dann auf geeignete Ableitelektroden gepreßt oder aufgesprüht wurde. Dabei entstehen jedoch Schichten ungenügender Flexibilität. Des weiteren wurde vorgeschlagen, Elektrodenschichten herzustellen, die mit PVC und Tetrahydrofuran oder einem anderen in einem Lösungsmittel gelösten Polymer hergestellt wurden, aus dem das Lösungsmittel anschließend ausgetrieben wurde. Allerdings ist die Leitfähigkeit der hergestellten Produkte ungünstig.

Besondere Probleme bereitet die Herstellung einer Schicht, die in einem entsprechenden elektrochemischen Verbund als Elektrolyt fungieren kann. Die US 5 456 000 beschreibt wiederaufladbare Batteriezellen, die durch Laminierung von Elektroden- und Elektrolytzellen erzeugt werden. Als positive Elektrode wird ein Film oder eine Membran eingesetzt, die getrennt aus LiMn_2O_4 -Pulver in einer Matrix aus einem Polymer-Copolymeren hergestellt und anschließend getrocknet wurde. Die negative Elektrode besteht aus einer getrockneten Beschichtung einer pulverisierten Kohlenstoff-Dispersion in einer Matrix eines Polymer-Copolymeren. Zwischen den Elektrodenschichten wird eine Elektrolyt/Separatormembran angeordnet. Hierfür wird ein Poly(vinylidenfluorid)-Hexafluorpropylen-Copolymeres mit einem organischen

Plastifizierer wie Propylencarbonat oder Ethylencarbonat umgesetzt. Aus diesen Bestandteilen wird ein Film erzeugt, und anschließend wird der Plastifizierer aus der Schicht herausgelöst. In diesem "inaktiven" Zustand wird die Batteriezelle gehalten, bis sie ihrer Benutzung zugeführt werden soll. Um sie zu aktivieren, wird sie in eine geeignete Elektrolytlösung eingetaucht, wobei sich die durch das Austreiben des Plastifiziermittels gebildeten Kavitäten mit dem flüssigen Elektrolyten füllen. Anschließend ist die Batterie gebrauchsfertig.

Nachteilig an einem derartigen Konstrukt ist es, daß die Batterie kurz vor dem Zeitpunkt aktiviert werden muß, zu dem sie in Gebrauch genommen werden soll. Dies ist in den meisten Fällen nicht hinnehmbar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von pastösen Massen, die den entsprechenden Leiter (Ionen- oder gemischten Leiter, insbesondere den Elektrolyten oder mindestens eine der Elektroden) in flüssiger Form bereits enthalten und für die Herstellung von elektrochemisch aktivierbaren Schichten mit einem solchen flüssigen Leiter in entsprechenden, sofort einsetzbaren elektrochemischen Bauelementen geeignet sind. Diese Bauelemente sollen für eine breite Palette von Produkten wie Primärbatterien, wiederaufladbare Batterien (Akkumulatoren), Niedertemperaturbrennstoffzellen, Solarzellen, elektrochemische Sensoren oder dergleichen geeignet sein, die Schichtform, insbesondere die Form eines Folienlaminates besitzen können, sehr gute Leitungseigenschaften und ggf. eine hohe Flexibilität aufweisen und die darüber hinaus nicht auslaufen können und daher nicht notwendigerweise in Gehäusen, insbesondere in dichtenden Gehäusen, angeordnet werden müssen.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß erfindungsgemäß in elektronischen Bauelementen verwendbare, pastöse Massen bereitgestellt werden, die eine Mischung aus (A) einer mindestens ein organisches Polymer, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymere enthaltenden oder hieraus bestehenden Matrix, (B) einer elektrochemisch aktivierbaren, die Matrix nicht oder im wesentlichen nicht lösenden, anorganischen Flüssigkeit sowie ggf. (C) einem pulverförmigen Feststoff, der gegenüber der elektrochemisch aktivierbaren Flüssigkeit inert ist, umfassen oder daraus bestehen. Diese pastösen Massen lassen sich zu entsprechenden selbsttragenden oder aufliegenden Schichten (z. B. Folien, sogenannten "Tapes") verarbeiten, die zu elektrochemischen Bauelementen zusammensetzbar sind oder mit anderen Bestandteilen kombiniert solche Bauelemente ergeben. In manchen Fällen werden

alternativ die Massen aus den Bestandteilen (A) und ggf. (C) gebildet, dann zu Schichten verfestigt und erst danach mit dem Bestandteil (B) versehen.

Der Ausdruck "in elektrochemischen Bauelementen verwendbar" impliziert, daß die elektrochemisch aktivierbare anorganische Flüssigkeit eine ionenleitende oder elektronenleitende Flüssigkeit sein kann, die sich als flüssiges Elektrodenmaterial oder Flüssigelektrolyt eignet. Auch elektronisch leitende Flüssigkeiten, die zusätzlich ihre Stöchiometrie ändern können - was mit einem Wertigkeitswechsel und einem Ladungstransport verbunden ist - fallen darunter. Solche Flüssigkeiten können feste Interkalationselektroden ersetzen.

Die Masse erhält ihre pastöse Konsistenz durch die Verwendung einer geeigneten Matrix (A) vorzugsweise in Verbindung mit dem pulverförmigen Feststoff (C), der als Füll- und Stützmaterial dient. Der Ausdruck "pastös" soll dabei bedeuten, daß die Masse nach ihrer Herstellung mit Hilfe von gängigen Pastenauftragsverfahren verarbeitbar ist, beispielsweise aufgestrichen, aufgespachtelt, aufgerakelt oder mit diversen Druckverfahren auf einem Untergrund aufgebracht werden oder aber zu einer Folie verarbeitet werden kann. Je nach Bedarf kann sie dabei relativ dünnflüssig bis sehr zäh gehalten werden.

Für die Matrix (A) kann eine Vielzahl von Materialien verwendet werden. Dabei kann man mit lösungsmittelfreien oder lösungsmittelhaltigen Systemen arbeiten. Als lösungsmittelfreie Systeme eignen sich beispielsweise vernetzbare, ggf. flüssige, vor allem aber pastöse Harzsysteme. Beispiele hierfür sind Harze aus vernetzbaren Additionspolymeren oder Kondensationsharzen. So können beispielsweise Vorkondensate von Phenoplasten (Novolake) oder Aminoplasten eingesetzt werden, die nach Ausformen der pastösen Masse zur Schicht eines elektrochemischen Schichtverbundes endvernetzt werden. Weitere Beispiele sind ungesättigte, beispielsweise durch Pfropf-Copolymerisation mit Styrol vernetzbare Polyester, durch bifunktionelle Reaktionspartner härtbare Epoxiharze (Beispiel: Bisphenol-A-Epoxiharz, kalt gehärtet mit Polyamid), vernetzbare Polycarbonate wie durch ein Polyol vernetzbares Polyisocyanurat, oder binäres Polymethylmethacrylat, das ebenfalls mit Styrol polymerisiert werden kann. Die pastöse Masse wird dabei jeweils aus dem mehr oder weniger zähflüssigen Vorkondensat bzw. unvernetzten Polymer als Matrix (A) oder unter Verwendung wesentlicher Bestandteile davon, zusammen mit der Komponente (B), gebildet.

Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung von Polymeren oder Polymer-Vorstufen zusammen mit einem Lösungs- oder Quellmittel für das organische Polymer. Im Prinzip besteht hier keine Beschränkung bezüglich der einsetzbaren synthetischen oder natürlichen Polymere. Nicht nur Polymere mit Kohlenstoff-Hauptkette sind möglich, sondern auch Polymere mit Heteroionen in der Hauptkette wie Polyamide, Polyester, Proteine oder Polysaccharide. Die Polymere können Homo- oder Copolymere sein; die Copolymere können statistische Copolymere, Pfropfcopolymere, Blockcopolymere oder Polyblends sein; eine Beschränkung ist hier nicht gegeben. Als Polymere mit reiner Kohlenstoff-Hauptkette sind beispielsweise natürliche oder synthetische Kautschuke verwendbar. Besonders bevorzugt sind fluorierte Kohlenwasserstoff-Polymere wie Teflon, Polyvinylidenfluorid (PVDF) oder Polyvinylchlorid, da hiermit bei den aus der pastösen Masse gebildeten Folien oder Schichten besonders gute wasserabweisende Eigenschaften erzielt werden können. Dies verleiht den damit erzeugten elektrochemischen Bauelementen eine besonders gute Langzeitstabilität. Weitere Beispiele sind Polystyrol oder Polyurethan. Als Beispiele für Copolymere seien Copolymere von Teflon und amorphem Fluorpolymer sowie Polyvinylidenfluorid/Hexafluorpropylen (im Handel als Kynarflex erhältlich) genannt. Als Beispiele für Polymere mit Heteroatomen in der Hauptkette seien Polyamide vom Diamin-Dicarbonsäure-Typ oder vom Aminosäure-Typ, Polycarbonate, Polyacetale, Polyether und Acrylharze genannt. Weitere Materialien umfassen natürliche und synthetische Polysaccharide (Homo- und Heteroglykane), Proteoglykane, beispielsweise Stärke, Cellulose, Methylcellulose. Auch Substanzen wie Chondroitinsulfat, Hyaluronsäure, Chitin, natürliche oder synthetische Wachse und viele andere Substanzen können eingesetzt werden. Zusätzlich können auch die vorgenannten Harze (Präkondensate) in Lösungs- bzw. Verdünnungsmitteln verwendet werden.

Lösungs- bzw. Quellmittel für die vorgenannten Polymere sind dem Fachmann bekannt.

Unabhängig davon, ob die Matrix (A) ein Lösungs- oder Quellmittel enthält oder nicht, kann ein Plastifizierungsmittel (auch Weichmacher) für das bzw. die eingesetzten Polymere vorhanden sein. Unter "Plastifizierer" oder "Weichmacher" sollen hier Substanzen verstanden werden, deren Moleküle durch Nebenvalenzen (Van-der-Waals-Kräfte) an die Kunststoffmoleküle gebunden werden. Sie verringern dadurch die Wechselwirkungskräfte zwischen den Makromolekülen und setzen damit die Erweichungstemperatur und die Sprödigkeit und Härte der Kunststoffe herab. Dies unterscheidet sie von Quell- und Lösungsmitteln. Aufgrund ihrer höheren Flüchtigkeit lassen sie sich üblicherweise auch nicht durch Abdampfen aus dem Kunststoff

entfernen, sondern müssen ggf. durch ein entsprechendes Lösungsmittel herausgelöst werden. Das Einarbeiten eines Plastifizierers bewirkt eine hohe mechanische Flexibilität der aus der pastösen Masse erzeugbaren Schicht.

Der Fachmann kennt geeignete Weichmacher für die jeweiligen Kunststoffgruppen. Sie müssen mit dem Kunststoff, in den sie eingearbeitet werden sollen, gut verträglich sein. Gängige Weichmacher sind hochsiedende Ester der Phthalsäure oder der Phosphorsäure, beispielsweise Dibutylphthalat oder Dioctylphthalat. Weiterhin eignen sich beispielsweise Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Dimethoxyethan, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Butyrolacton, Ethylmethylsulfon, Polyethylenglykol, Tetraglyme, 1,3-Dioxolan oder S,S-Dialkyldithiocarbonat.

Die Zugabe von Feststoff (C) dient unter anderem einer Verbesserung der Eigenschaften der Matrix (A), z.B. in Bezug auf deren Stützung oder das Verhalten beim Ziehen des Tapes. Der Feststoff (C) sollte in fein verteilter Form (z.B. als Pulver) eingesetzt werden. Es eignen sich alle Substanzen, die von der Flüssigkeit (B) nicht angegriffen, insbesondere auch oxidativ/reduktiv nicht verändert werden. Da diese häufig chemisch sehr aggressiv ist, wird man vorwiegend Substanzen wie SiO_2 , Si_3N_4 , Al_2O_3 , AlN , MgO und dergleichen verwenden. Es sind aber auch alle anderen Substanzen verwendbar, die gegenüber dem jeweils eingesetzten Elektrolyten oder Elektrodenmaterial inert sind.

Die als Elektrode, Elektrolyt oder dergleichen einzusetzende Flüssigkeit soll, zumindest in wesentlichen Teilen, anorganischer Natur sein. Als Elektrodenmaterial kann beispielsweise Vanadiumoxichlorid oder -bromid zur Verwendung kommen, bei dem sich die Oxidationsstufe des Vanadiums über VOX , VOX_2 , VO_2X von +III nach +V erhöhen kann. Mit derartigen Materialien lassen sich Zersetzungselektroden erhalten, die im Vergleich zu Interkalationselektroden den Vorteil aufweisen, daß sie die für Interkalationselektroden typische Volumenausdehnung nicht aufweisen. Hierdurch läßt sich eine verbesserte Alterungsbeständigkeit erzielen.

Als Elektrolytmaterial kann im Prinzip jeder für das jeweilige System geeignete flüssige Elektrolyt verwendet werden; eine Vielzahl solcher Systeme und entsprechender Elektrolyte ist bekannt. So können wäßrige Systeme wie Schwefelsäure bzw. KOH als protonenleitende Elektrolyte in Systemen wie Bleiakkumulatoren oder Ni-Pb-Akkumulatoren bzw. Nickel-Cadmium- bzw. Nickelmetall-hydrid-Akkumulatoren eingesetzt werden, wodurch sich vorteilhafte Packungsdichten erreichen lassen.

Um den Transport der leitenden Flüssigkeit in der möglicherweise wasserabweisenden Matrix zu erleichtern, kann dem Elektrolyten ggf. ein Alkohol oder ein anderes polares, mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel zugesetzt werden. Geeignet sind hier besonders gerad- oder verzweigt-kettige Mono-, Di- oder Trialkohole mit bevorzugt 1-6 Kohlenstoffatomen wie Methanol, Ethanol, Propanol, Glykol, Glycerin oder dergleichen. Insbesondere dann, wenn eine Polymermatrix mit Plastifizierer eingesetzt wird, der aus der Polymermatrix wieder herausgelöst wurde, netzt eine derartige wäßrige Mischung die - ggf. vernetzte - Matrix in der fertigen Schicht leicht, so daß der Transport erleichtert wird. Es sollte jedoch klar sein, daß der Ausdruck "im wesentlichen anorganische Flüssigkeit" ausschließen soll, daß der Elektrolyt im wesentlichen oder ganz aus einem Salz und einem rein organischen Lösungsmittel wie Ethylcarbonat, Diethoxyethan oder dergleichen besteht. Ein ggf. vorhandener Gehalt an organischem Lösungsmittel sollte daher nicht mehr als 70 Vol.-%, bevorzugt 50 Vol.-% der gesamten Lösungsmittelmenge ausmachen. Je nach Eigenschaft der Matrix und/oder des organischen Lösungsmittels sind auch beispielsweise max. 30 oder 15 Vol.-% davon ausreichend.

In einer Alternative kann das Matrixmaterial einen Weichmacher oder Plastifizierer enthalten, der mit Wasser mischbar ist. Dadurch erhöht sich die Hydrophilie des Matrixmaterials mit derselben Folge. Für die Maximalmenge des organischen Zusatzes gilt hier das vorstehend Gesagte. In einer weiteren Variante kann dem Matrixmaterial ein hygroskopisches Salz, z.B. $MgCl_2$, beigemischt werden. Dieses zieht Wasser in die Matrix, mit der gleichen Folge, daß der Transport des Elektrolyten durch die Matrix erleichtert wird.

Bei den Elektrolyten kann es sich neben wäßrigen Systemen auch um wasserfreie, flüssige anorganische Elektrolyte wie H_2SO_4 oder $LiAlCl_4/SO_2$ handeln (letzteres System entsteht bei der Einwirkung von gasförmigem Schwefeldioxid auf Lithiumaluminiumchlorid). Auch solche Systeme haben eine relativ hohe Oberflächenspannung gegenüber stärker hydrophoben Polymermatrices. Um auch ihre Wanderung durch die Polymermatrix zu erleichtern, bietet sich wiederum eine Reihe von Maßnahmen an, vor allem die beiden für wäßrige Elektrolyte erstgenannte Varianten, nämlich der Zusatz von Alkohol oder dergleichen zum Elektrolyten und/oder der Zusatz von Plastifizierer zur Polymermatrix.

Die vorliegenden, erfindungsgemäßen pastösen Massen und daraus hergestellten Schichten eignen sich, wie bereits erwähnt, für eine Vielzahl elektrochemischer Bauelemente, die vorzugsweise als Folien-Schichtverbund gestaltet sind. Der Fachmann kann hierfür dieselben Flüssigkeiten (B) auswählen, die er für klassische elektrochemische Bauelemente, d.h. solche ohne den Zusatz von Kunststoffen, verwenden würde.

Beispielhaft seien nachstehend mögliche Bestandteile eines Akkumulators in Lithiumtechnologie genannt:

- | | | |
|----|--------------------------|--|
| 10 | - untere Ableitelektrode | Al, Cu, Pt, Au, C |
| | - positive Elektrode | LiF, Li_xNiVO_4 , $\text{Li}_x[\text{Mn}]_2\text{O}_4$, LiCoO_2 ,
LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$,
$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$, V_2O_5 , $\text{Li}_x\text{V}_6\text{O}_{13}$ |
| 15 | - Elektrolyt | $\text{LiAlCl}_4/\text{SO}_2$ (wasserfrei) |
| | - Negative Elektrode | Li, $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Li_xMoO_2 , Li_xWO_2 ,
Li_xC_{12} , Li_xC_6 , Lithiumlegierungen |
| | - obere Ableitelektrode | Al, Cu, Mo, W, Ti, V, Cr, Ni |

20 Während die Elektrolytschicht dieses Akkumulators aus einer pastösen Masse gemäß der vorliegenden Erfindung gebildet werden kann, lassen sich die anderen Schichten ggf. ebenfalls mit Hilfe pastöser Massen erzeugen, in denen anstelle einer Flüssigkeit (B) pulverförmiges Elektrodenmaterial eingearbeitet wird. Das Elektrodenmaterial ist dabei bevorzugt in der Polymermatrix nicht löslich. Besonders
25 bevorzugt wird dabei ein Verhältnis von Elektrodenmaterial zu Polymermatrix von annähernd 70 zu 30 Gew.-% eingehalten. Die Polymermatrix kann die gleichen Bestandteile aufweisen wie oben für die erfindungsgemäßen Massen beschrieben.

Die vorliegende Erfindung ist aber selbstverständlich nicht auf Akkumulatoren in Lithiumtechnologie beschränkt. Wie oben erwähnt, ist eine Vielzahl von Anwendungen
30 möglich. So können die erfindungsgemäßen Massen zu selbsttragenden Folien oder auf Substraten aufliegenden Schichten verarbeitet werden, die in Primär- oder Sekundärbatterien, Zersetzungs-batterien, Niedertemperaturbrennstoffzellen, Solarzellen oder elektrochemischen Sensoren einsetzbar sind.

35 Die vorstehend beschriebenen Bestandteile, aus denen die erfindungsgemäße pastöse Masse hergestellt wird, können auf konventionelle Art und Weise vermischt werden, vorzugsweise durch heftiges Rühren oder Verkneten der Bestandteile. Gegebenenfalls

werden das organische Polymer oder seine Vorstufen im Lösungs- oder Quellmittel vorgelöst oder vorgequollen, bevor die Komponenten (B) und ggf. (C) zugegeben werden. Die Komponente (C) wird, wenn vorgesehen, mit der Komponente (A) vorzugsweise vor einer Verfestigung der Matrix zur genannten pastösen Masse verarbeitet. Auch die Komponente (B) kann bereits in diesem Stadium zugegeben werden. Alternativen hierzu werden weiter unten beschrieben.

Die erfindungsgemäßen pastösen Massen eignen sich insbesondere für das Erzeugen von Dünnschicht-Batterien und anderen entsprechenden elektrochemischen Bauelementen wie z.B. elektrochemische Sensoren. Bevorzugt handelt es sich um Bauelemente in der sogenannten "Dickschicht-Technologie". Die einzelnen Schichten dieser Elemente werden auch "Tapes" genannt. Hierfür werden einzelne elektrochemisch aktive bzw. aktivierbare Schichten in einer Dicke von etwa 10 µm bis etwa 1 bis 2 mm erzeugt, aufeinander aufgelegt und in innigen Kontakt gebracht. Der Fachmann wird die der Anwendung gemäße Dicke jeweils entsprechend auswählen. Bevorzugt sind Bereiche von etwa 50 µm bis 500 µm, ganz besonders bevorzugt ein Bereich von etwa 100 µm. Es ist erfindungsgemäß allerdings auch möglich, entsprechende Dünnschicht-Bauelemente herzustellen (dieser Begriff umfaßt Dicken von vorzugsweise 100 nm bis zu einigen µm). Diese Anwendung dürfte aber beschränkt sein, da entsprechende Bauelemente den gängigen Kapazitätsanforderungen in einer Vielzahl von Fällen nicht genügen dürften. Denkbar ist allerdings die Anwendung beispielsweise für Backup-Chips.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen pastösen Massen auch in andere Formen gebracht werden. So lassen sich dickere Schichten (beispielsweise im Bereich von etwa 1 bis 10 mm) erzeugen, aus denen ggf. auch Formen gestanzt oder geschnitten werden können. Letztere eignen sich beispielsweise für Batterien und Akkumulatoren in der Medizintechnik, die sehr klein und gleichzeitig sehr sicher sein müssen. Ein Anwendungsbeispiel sind Hörgerätebatterien. Diese werden entweder dicht am oder im Ohr getragen oder sogar implantiert, so daß hier neben der Kleinräumigkeit besonders hohe Anforderungen an die Auslaufsicherheit gestellt werden müssen. Selbstverständlich können die genannten Formen auch direkt erzeugt werden, z.B. durch Gießen, Spritzgießen oder Extrusionsverfahren.

Die vorliegende Erfindung umfaßt daher weiterhin selbsttragende oder auf einem Substrat aufliegende, elektrochemisch aktive bzw. aktivierbare Schichten, bevorzugt in den angegebenen Dicken, die aus den voranstehend beschriebenen pastösen Massen erzeugt werden können. Die Schichten sind vorzugsweise flexibel.

Zur Erzeugung sowohl der selbsttragenden Schichten (Folien, Tapes) als auch der auf einem Substrat aufliegenden Schichten kann auf die üblichen, im Stand der Technik bekannten Verfahren zurückgegriffen werden, die für die entsprechenden Polymermaterialien der Matrix anwendbar sind. Die Verfestigung der pastösen Massen erfolgt dabei je nach Material beispielsweise durch Härten (von Harzen oder anderen Präkondensaten), durch Vernetzen von Präpolymerisaten oder linearen Polymerisaten, durch Abdampfen von Lösungsmittel (z. B. Aceton oder dergleichen) oder auf ähnliche Art und Weise. Wenn die Polymermatrix einen Plastifizierer enthält, kann die pastöse Masse während des Entweichens des Lösemittels besonders günstig ausreichend viskos gehalten werden, so daß die homogene Verteilung der Bestandteile erhalten bleibt. Wenn die Erfindung in einer Ausgestaltung vorgesehen ist, in der der Plastifizierer keine weiteren Aufgaben erfüllen soll (wie z. B. die Erhöhung der Hydrophilie des Matrixmaterials), kann er anschließend an die Verfestigung der pastösen Masse zu einer selbsttragenden oder aufliegenden Schicht gegebenenfalls wieder entfernt werden, sofern die Polymermatrix nicht zu einer starken Kristallisation und daraus resultierenden Brüchigkeit und mangelnden Flexibilität neigt. Ein Beispiel für ein ausreichend flexibles Polymer ist die Kombination von Polyvinylidenfluorid mit Hexafluorpropylen als Polymer/Copolymer.

In einer speziellen Ausgestaltung der Erfindung wird die Komponente (B) noch nicht oder nur teilweise bei der Herstellung der pastösen Masse zugesetzt. Wenn nämlich, wie voranstehend beschrieben, der Plastifizierer nach der Verfestigung der Masse aus der entstandenen, selbsttragenden oder aufliegenden Schicht wieder entfernt wird (z. B. durch Austreiben nach Zusatz eines Lösungsmittels wie Hexan), bilden sich in der verfestigten Matrix Kavitäten, vergleichbar einem Schwamm. Durch Eintauchen in eine Flüssigkeit (B) kann diese dann, unterstützt von Kapillarkräften, in die entstandenen Hohlräume aufgesaugt werden und darin stabil verbleiben.

Um Folien zu erhalten, die selbsttragend sind, kann beispielsweise eine geeignete pastöse Masse auf Kalandern in der geeigneten Dicke ausgeformt werden. Hier kann auf Standardtechnologie verwiesen werden. Selbsttragende Schichten können auch durch Auftragen der pastösen Masse auf ein Substrat und Abziehen der erzeugten Schicht nach ihrer Verfestigung gebildet werden. Voraussetzung ist dabei jeweils, daß das Produkt eine ausreichende Flexibilität besitzt. Die Beschichtung kann mit üblichen Pastenauftragsverfahren durchgeführt werden. Beispielhaft sei hier das Aufstreichen, Aufrakeln, Aufspritzen, Spincoating und dergleichen genannt. Auch Drucktechniken sind möglich. Die Flüssigkeit (B) kann dabei wie voranstehend beschrieben entweder

bereits in die pastöse Masse eingearbeitet werden oder aber nach Verfestigen einer aus zumindest der Polymermatrix (A) und dem Füllstoff (C) bestehenden pastösen Masse und Entfernen des darin enthaltenen Weichmachers in die entstehenden Kavitäten gefüllt werden.

5 In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung werden vernetzbare Harzmassen (Präkondensate), wie weiter oben für die pastösen Massen beschrieben, eingesetzt und nach Ausformen der Schicht durch UV- oder Elektronenbestrahlung ausgehärtet. Eine Härtung kann natürlich auch thermisch oder chemisch (beispielsweise durch
10 Eintauchen der erzeugten Schicht in ein entsprechendes Bad) bewirkt werden. Gegebenenfalls werden den Massen geeignete Initiatoren oder Beschleuniger oder dgl. für die jeweilige Vernetzung zugesetzt.

15 Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin Schichtverbünde mit elektrochemischen Eigenschaften, wie insbesondere Akkumulatoren und andere Batterien oder Sensoren, die durch eine entsprechende Abfolge der obengenannten Schichten gebildet werden oder diese umfassen.

Figur 1 zeigt eine möglichen Abfolge einer solchen Anordnung. Die Bezugsziffern
20 bedeuten: Ableitelektrode 1, Zwischentape 2, Elektrode 3, Elektrolyt 4, Elektrode 5, Zwischentape 6 und Ableitelektrode 7. Näheres hierzu ist im nachfolgenden Text erläutert.

25 Für die Herstellung von Schichtverbünden können die einzelnen pastösen Massen Lage für Lage aufeinander mittels Pastenauftragsverfahren aufgebracht werden. Dabei kann entweder jede einzelne Lage für sich vernetzt oder von Lösungsmittel befreit oder auf sonstige Weise in die Schichtform gebracht werden; es kann aber auch eine Verfestigung der einzelnen Matrices durch Vernetzung oder Abdampfen des Lösungs- oder Quellmittels oder dergleichen nach Beendigung des Auftrags aller benötigten
30 Schichten vorgenommen werden. Letzteres ist beispielsweise dann vorteilhaft, wenn die einzelnen elektrochemisch aktivierbaren Schichten mit einem Druckverfahren aufgetragen werden, das analog zu einem Vielfarbendruck erfolgt. Als Beispiel hierfür sei die Flexodruck-Technik erwähnt, mit deren Hilfe kontinuierlich mehrere Meter/Sekunde eines Substrats mit den erforderlichen elektrochemisch aktivierbaren
35 Schichten bedruckt werden können.

Alternativ kann jede Schicht oder Folie einzeln in ihren endverfestigten Zustand überführt werden. Handelt es sich um selbsttragende Folien, so können die

entsprechenden Bestandteile des zu bildenden Bauelementes anschließend durch Laminierung miteinander verbunden werden. Hierfür können konventionelle Laminiertechniken eingesetzt werden. Genannt sei hier beispielsweise das Extrusionsbeschichten, wobei die zweite Schicht durch Anpreßwalzen mit einer Trägerschicht verbunden wird, Kalandersbeschichten mit zwei oder drei Walzspalten, worin neben der pastösen Masse die Trägerbahn mit einläuft, oder Doublieren (Verbinden unter Druck und Gegendruck von bevorzugt erhitzten Walzen). Der Fachmann wird die entsprechenden Techniken ohne weiteres auffinden, die sich durch die Wahl der Matrices für die jeweiligen pastösen Massen ergeben oder anbieten.

Ein Preßvorgang während des Verbindens (Laminierens) der einzelnen Schichten kann häufig erwünscht sein, z.B. zum besseren Verbinden (und damit dem Erzielen einer besseren Leitfähigkeit) der einzelnen Schichten. Hierfür sind gängige Techniken anwendbar. Vorteilhaft kann eine Kaltverpressung (bei Temperaturen unter 60°C) erfolgen, sofern die eingesetzten Materialien dies erlauben. Ein besonders guter Kontakt der einzelnen Schichten untereinander wird dadurch gewährleistet.

Der Vorteil der Verwendung der erfindungsgemäßen pastösen Massen bzw. der daraus hergestellten selbsttragenden Folien oder auf einem Substrat aufliegenden Schichten ist bei allen Anwendungen die Kostengünstigkeit, die hohe praktische Energiedichte durch den kompakten Aufbau sowie eine hohe Auslaufsicherheit, da der flüssige Elektrolyt oder die flüssige Elektrode in der Polymermatrix wie in einem Schwamm gebunden ist.

Die elektrochemischen Bauteile, die mit den erfindungsgemäßen pastösen Massen herstellbar sind, sind nicht beschränkt. Die nachstehend beschriebenen Ausgestaltungen sind daher nur als Beispiele oder besonders bevorzugte Ausgestaltungen zu verstehen.

So können wiederaufladbare elektrochemische Zellen in Dickschichttechnologie hergestellt werden, d. h. mit einzelnen, elektrochemisch aktivierbaren Schichten in einer Dicke von etwa 10 µm bis etwa 1 bis 2 mm und bevorzugt von etwa 100 µm. Wenn die elektrochemische Zelle auf der Lithiumtechnologie basieren soll, bieten sich als Flüssigkeiten für die Elektrolytschichten bzw. Festsubstanzen für die Elektrodenschichten diejenigen Substanzen an, die bereits voranstehend hierfür aufgezählt sind. Dabei sind mindestens drei Schichten vorzusehen, nämlich eine solche, die als positive Elektrode fungiert, eine, die als Festkörperelektrolyt fungiert, und eine, die als negative Elektrode fungiert, d.h. die Schichten 3, 4 und 5 der Figur 1.

Erfindungsgemäß hat sich herausgestellt, daß besonders vorteilhafte Stromdichten im Akkumulator erzielt werden, wenn gewisse Grenzbedingungen eingehalten werden. Die Stromdichte läßt sich bekanntlich durch den Widerstand des Elektrolyten einstellen. Ist sie zu hoch gewählt, so können die Elektroden durch Polarisierung langfristig zerstört werden; ist sie zu niedrig, so ist die Leistung des hergestellten Akkumulators nur für wenige Einsatzgebiete ausreichend. Die genannte Grenzbedingung liegt vorzugsweise bei 1 mA/cm². Wenn die Elektrolytschicht etwa 100 µm dick ist, ruft eine Stromdichte von 1 mA/cm² einen durch den Widerstand bedingten Spannungsabfall von vernachlässigbaren 0,1 V hervor. Wenn beispielsweise ein Elektrolyt eine Leitfähigkeit von 10¹ S/cm besitzt, wird durch die Mikro-Geometrie in der Schicht (Füllstoff und Kanäle) die auf die Schicht bezogene Leitfähigkeit etwa bei 10⁻⁶ S/cm liegen. Ein sehr empfehlenswertes Kriterium ist es, die Schichtdicke d im Verhältnis zur Leitfähigkeit σ_{ion} und einem ionischen Widerstand (Ω) und in Bezug auf die Fläche A so zu wählen, daß die folgende Formel erfüllt wird:

$$200 \Omega < d/(\sigma_{ion} \cdot A).$$

Dieses Kriterium läßt sich bei Einsatz der erfindungsgemäßen "Tapes" in hervorragender Weise einhalten.

Die genannte dreischichtige Zelle (oder jedes beliebige andere elektrochemische Bauelement, bestehend aus positiver Elektrode/Elektrolyt/negativer Elektrode) kann zusätzlich mit Ableitelektroden (Schichten 1 und 7 der Figur 1) versehen sein. Diese bestehen zweckmäßigerweise aus Folien der geeigneten Materialien (Materialien für Ableitelektroden, die in der Lithiumtechnologie verwendet werden können, sind weiter vorne beschrieben).

In einer speziellen Ausgestaltung der Erfindung wird zwischen die untere Ableitelektrode und die ihr benachbarte Elektrode sowie die obere Ableitelektrode und die ihr benachbarte Elektrode eine weitere dünne Kunststoffschicht ("Zwischentape", Schichten 2 und 6 der Figur 1) eingearbeitet, die ebenfalls mit Hilfe einer pastösen Masse hergestellt sein kann. Diese dünne Kunststoffschicht sollte leitende, metallische Elemente oder Legierungen aus solchen Elementen enthalten, die geeignet sind, Elektronen vom jeweiligen Elektrodenmaterial auf die jeweilige Ableitelektrode zu transportieren. Beispiele hierfür sind die Elemente Gold, Platin, Rhodium und Kohlenstoff oder Legierungen aus diesen Elementen, wenn die Kunststoffschicht zwischen positiver Elektrode und zugehöriger Ableitelektrode angeordnet werden soll.

Wenn sie zwischen negativer Elektrode und Ableitelektrode angeordnet werden soll, sind als Elemente Nickel, Eisen, Chrom, Titan, Molybdän, Wolfram, Vanadium, Mangan, Niob, Tantal, Kobalt oder Kohlenstoff zu nennen. Für die Konzentration und den Aufbau der pastösen Massen, aus denen diese Schichten gebildet werden, gilt das
5 voranstehend für die Elektroden und Elektrolyte Gesagte selbstverständlich ebenfalls. Eine Ausgestaltung mit Ableitelektroden und Zwischentapes (siehe auch Figur 1) besitzt, wenn sie in der erwähnten Lithiumtechnologie mit $\text{LiAlCl}_4/\text{SO}_2$ als Elektrolyt hergestellt ist, Lade- und Entladekurven, wie sie in **Figur 3** dargestellt sind.

10 In einer anderen speziellen Ausgestaltung der Erfindung wird eine elektrochemische Zelle aus mindestens drei Schichten bereitgestellt, wobei beide Elektroden als erfindungsgemäße Schichten ausgebildet sind und die positive Seite (Elektrode) ein protisches System darstellt, während die negative Seite (Gegenelektrode) ein aprotisches System darstellt. Unter "protisch" ist hier ein System zu verstehen, in dem
15 ein Salz, z. B. ein Lithiumsalz wie Lithiumnitrat oder Lithiumperchlorat in einem "protischen", d. h. protonenabspaltenden System (H_2O) gelöst ist. Entsprechend wird für die Zwischenschicht ein fester Elektrolyt gewählt, dessen Kation (z. B. Lithium) Leitung-ion ist. Vor allem durch die wasserabweisenden Eigenschaften der Polymermatrix wird in dieser speziellen Ausgestaltung verhindert, daß Wasser auf die
20 negative Seite gelangt und dort zersetzt wird. Vorteile sind die durch den flüssigen Elektrolyten erhöhte Kinetik in der positiven Elektrode sowie die breite Auswahl an möglichen Elektrolyten (hier wird das Problem des Korrosionspotentials der positiven metallischen Ableitelektrode umgangen, für die man aus Kostengründen gerne Aluminium wählt; z.B. Lithiumperchlorat enthaltende Elektrolyte oxidieren leicht die
25 Ableitelektrode an der positiven Seite).

Die erfindungsgemäßen Massen eignen sich u.a. zur Verwendung in Primärbatterien, wobei sie sich vor allem für die Herstellung der Elektrolytschichten eignen. Geeignete Elektrodensysteme hierbei sind z.B: Zink-Kohle, Alkali-Mangan (Zn-MnO_2), Zink-
30 Quecksilberoxid (Zn-HgO), Zink-Silberoxid ($\text{Zn-Ag}_2\text{O}$), Zink-Luftsauerstoff (Zn-O_2), Magnesium-Luftsauerstoff (Mg-O_2), Aluminium-Luftsauerstoff (Al-O_2). Als Elektrolyte bieten sich alkoholische Lösungen von Alkali- und Ammoniumbromiden und -chloriden oder Alkalihydroxiden (vor allem der Alkalimetalle Natrium und Kalium) an.

35 Die erfindungsgemäßen Massen eignen sich weiterhin zur Verwendung in Sekundärbatterien. Einige derartige Systeme wie der Bleiakkumulator und die Nickel-Metallhydridzelle wurden voranstehend bereits erwähnt; ergänzend seien die Systeme Nickel-Cadmium, Nickel-Eisen, Zink-Silberoxid sowie die Alkali-Mangan-Sekundärzelle

genannt. Geeignete Elektrolyte hierfür sind z.B. wäßrige oder wasserfreie H_2SO_4 (z. B. für den Bleiakku) oder Kalilauge.

Auch für einen neuen Typus von Batterien lassen sich die erfindungsgemäßen Massen einsetzen, nämlich die sogenannte Zersetzungsbatterie. Hierbei wird ein Salz in der positiven Elektrode zersetzt, beispielsweise MgBr_2 , und das entstehende Brom wird in einer Kohlenstoffolie ("Kohlenstofftape") gespeichert. Der Elektrolyt der pastösen Masse bzw. der daraus hergestellten Folie oder Schicht ist in diesem Falle MgCl_2 , das nicht zersetzt wird, da seine Zersetzungsspannung höher liegt als die von MgBr_2 . Als negative Elektrode wird Mg in situ in einer Metallfolie oder Kohlenstoffolie, die als Schwamm fungieren, abgeschieden. Alternativ kann das Magnesium an der Oberfläche der genannten Materialien abgeschieden werden, wenn diese in geschlossener Form vorliegen; erstere Variante ist jedoch wegen der günstigeren Volumenverhältnisse bevorzugt. Die Zellspannung ist gleich der Zersetzungsspannung von MgBr_2 .

Besonders vorteilhaft an derartigen Akkumulatoren ist, daß sich hier höherwertige Ionen einsetzen lassen, da sich die Kapazität mit der Wertigkeit multipliziert. Insbesondere werden die leichten und kostengünstigen Elemente Mg und Al zugänglich. In diesen Systemen sollten anorganische, wäßrige oder zumindest flüssige Elektrolyte eingesetzt werden, da die Beweglichkeit höherwertiger Ionen bei Raumtemperatur in Festelektrolyten zu gering für Batterie- und Akkumulatorenanwendungen ist. Die Elektroden können entweder als Metall- oder Kohlenstoffolie oder aber als pulverförmiges Elektrodenmaterial vorliegen, das in eine folienförmige Polymermatrix eingebettet ist, wie bereits zuvor beschrieben.

Ein weiteres Einsatzgebiet der erfindungsgemäßen pastösen Massen sind Niedertemperaturbrennstoffzellen. Hier hat man bisher protonenleitende Polymerelektrolyte (PEM: Proton Exchange Membrane) wie Nafion verwendet. Dieser Polymerelektrolyt ist jedoch teuer und empfindlich gegen Austrocknung. Insbesondere gibt es auch keine einfache Wiederaufladung der Brennstoffzelle; in der Regel muß der Wasserstoffspeicher, der als kleine und teure Stahlflasche vorliegt, komplett ausgetauscht werden. Der Platzbedarf eines solchen Wasserstoffspeichers hat bisher die Ausgestaltung derartiger Zellen als Struktur dünner Schichten unmöglich gehalten. Erfindungsgemäß wird nun vorgesehen, eine Elektrolytschicht unter Verwendung einer Polymermatrix einzusetzen, in die ein hygroskopisches Salz eingearbeitet ist, und diese Schicht in einer feuchtigkeitshaltigen Umgebung zu halten. Durch das Zerfließen des Salzes enthält diese Schicht einen Flüssigelektrolyten (das genannte Salz im aufgenommenen Wasser), und das Wasser kann elektrochemisch zersetzt werden. Der entstehende Wasserstoff wird dann in einem weiteren, auflaminierten Hydridspeicher

(Y, Pt, Pd, oder ein anderes wasserstoffaufnehmendes Material in Folienform, bevorzugt in einer organischen Polymermatrix) gespeichert. Der Wasserverlust durch Zersetzung wird durch Nachziehen von Feuchtigkeit durch das hygroskopische Salz immer wieder ausgeglichen.

5 Auch in dieser Ausgestaltung der Erfindung kann eine Elektrolytschicht verwendet werden, die durch Vermischen von Polymer, Lösemittel und Weichmacher für die Polymermatrix (A) sowie Festsubstanz (C) zu einer pastösen Masse, Überführen dieser Masse in die gewünschte "Tape"-Form, Verfestigen der Form und bzw. durch Entfernen
10 des Lösemittels, Herauslösen des Weichmachers und "Befüllen" der entstandenen Kavitäten mit der alkoholischen Lösung des hygroskopischen Salzes erzeugt wird, worauf der Alkohol verdampft wird. Alternativ kann das Salz, z.B. zusammen mit Alkohol als Lösungsvermittler, im Lösemittel oder Plastifizierer gelöst in die pastöse
15 Masse eingearbeitet werden. In diesem Fall wird der Alkohol bevorzugt zusammen mit dem Lösemittel ausgetrieben. Der Füllstoff (C) ist hier vorzugsweise vorgesehen, um die mechanische Stabilität des entstandenen, membranartigen Tapes zu verbessern. Er kann gegebenenfalls weggelassen werden.

20 Auch für Solarzellen lassen sich die erfindungsgemäßen pastösen Massen und die daraus hergestellten Folien oder Schichten einsetzen. Das System, auf dem diese Solarzellen basieren, nutzt bevorzugt nicht die Silicium-Technologie, sondern den sogenannten Honda-Fujishima Effekt (1972). Oxide wie Titandioxid oder Wolframtrioxid sind in der Lage, bei Bestrahlung mit Sonnenlicht Wasser oder auch andere
25 Substanzen wie Ameisensäure zu zersetzen (zu elektrolysieren). Dies liegt darin begründet, daß Elektronen in das Leitungsband angeregt werden und die verbliebenen Löcher hochoxidierend wirken, da bereits Oxide in dem der Chemie bekannten höchsten Oxidationszustand vorliegen. Die Solarzellen umfassen drei Schichten ("Tapes"), und zwar eine wasserstoffspeichernde, die wie für die
30 Niedertemperaturbrennstoffzelle beschrieben aufgebaut sein kann, eine Elektrolyt-Schicht, die Wasser enthält, das im Betrieb zersetzt wird und deshalb ebenfalls wie für die Brennstoffzelle beschrieben ausgestaltet sein kann, sowie ein zusätzlich TiO_2 oder WO_3 und vorzugsweise ein Metallpulver oder Kohlenstoff (zur Gewährleistung ausreichender elektronischer Leitfähigkeit) enthaltendes Tape, das ansonsten analog zum Elektrolyttape aufgebaut ist. Im Gegensatz zur Brennstoffzelle wird die Solarzelle
35 mit Licht "geladen". Während der Entladung arbeitet sie wie eine Brennstoffzelle.

Die erfindungsgemäßen pastösen Massen und daraus hergestellte Folien oder Schichten sind ferner auch für elektrochemische Sensoren geeignet. Eine

Polymermatrix wird für die Anwendung mit einem hygroskopischen Salz versetzt, das Wasser zieht. Über die Salzkonzentration, die Umgebungsfeuchte und die Temperatur läßt sich der Wassergehalt in einer aus der Masse hergestellten Folie sehr fein einstellen. Gegenüber einer Referenzelektrode, die als dagegenlaminiertes Tape ausgebildet ist, treten unterschiedliche Spannungen als Funktion des Feuchtigkeitsgehaltes auf und erlauben so eine Feuchtigkeitsmessung.

Die elektrochemischen Bauelemente der vorliegenden Erfindung können beispielsweise in einem kunststoffbasierten Gehäuse versiegelt werden. Gegenüber Metallgehäusen wird hier das Gewicht vorteilhaft verringert; Vorteile ergeben sich weiterhin für die Energiedichte.

Der elektrochemische Schichtverbund (das elektrochemische Bauelement) kann auch zwischen zwei oder mehr Folien aus einem mit Wachs oder Paraffin beschichteten Kunststoff eingebettet werden. Diese Materialien wirken als Versiegelung und können zusätzlich aufgrund ihrer inhärenten Eigenschaften mechanischen Druck auf den Schichtverbund ausüben, wodurch in vorteilhafter Weise eine Kontaktverbesserung im Schichtverbund durch Preßwirkung erzielt wird.

Wenn das elektrochemische Bauelement wie vorstehend oder auf andere Weise versiegelt wird, kann man das Innere mit einem vorgegebenen Wasser-/Sauerstoff-Partialdruck beaufschlagen, der eine hohe elektrochemische Stabilität bewirkt. Dies läßt sich beispielsweise durch das Versiegeln des elektrochemischen Elementes in einer solchen Umgebung mit entsprechend eingestellten und gewählten Parametern bewirken.

Die erfindungsgemäßen Schichtfolgen der elektrochemischen Bauelemente können in beliebiger Form angeordnet werden. Beispielsweise können die flexiblen Schichtverbünde aufgerollt werden, wodurch eine besonders vorteilhafte Geometrie für kompakte Akkumulatoren erzielt wird. Bei kleinem Bauvolumen des Akkumulators ist hier eine sehr große batterieaktive Fläche vorhanden. **Figur 2** zeigt eine solche Ausgestaltung, wobei die Bezugszeichen 1 bis 7 die für Figur 1 genannten Bedeutungen besitzen und Bezugszeichen 8 eine Isolatorschicht bezeichnet.

Nicht-selbsttragende Schichtverbünde können auch auf festen Untergründen wie Wänden zur integrierten Energiespeicherung aufgetragen werden (selbsttragende Folienverbände können natürlich ebenfalls aufgebracht bzw. aufgeklebt werden). Hier können große Flächen ausgenutzt werden; ein eigener Raumbedarf für die

Akkumulatoren ist nicht gegeben. Ein spezielles Beispiel für eine derartige Ausgestaltung ist die Integration von Schichtverbünden für Akkumulatoren in Substrate für Solarzellen. Hierdurch können autarke Energieversorgungseinheiten geschaffen werden. Schichtsequenzen für Akkumulatoren können auch auf feste oder flexible Substrate aufgebracht werden, um in elektronischen Aufbauten der integrierten Energiespeicherung zu dienen.

Die Erfindung soll nachstehend anhand von Beispiele näher erläutert werden.

Beispiel 1

Herstellung einer Primärbatterie

Für die Anode werden 7g Zinkpulver, für den Elektrolyten 5g SiO_2 und für die Kathode 7g MnO_2 mit je 1g PVDF-HFP, 1,5g Dibutylphthalat und 10g Aceton vermischt. Die Elektroden und der Elektrolyt werden zu Tapes ausgezogen, das Aceton verdampft und der Plastifizierer mit Hexan herausgelöst. Die Tapes werden mit wässrig-alkoholischer KOH Lösung (Lösungsmittel: 50% Wasser, 50% Alkohol) befüllt und zwischen zwei Edelstahlelektroden gepreßt.

Beispiel 2

Herstellung einer Sekundärbatterie

Für die Anode werden 7g Cd(OH)_2 , für den Elektrolyten 5g SiO_2 und für die Kathode 7g Ni(OH)_2 mit je 1g PVDF-HFP, 1,5g Dibutylphthalat und 10g Aceton vermischt. Die Elektroden und der Elektrolyt werden zu Tapes ausgezogen, das Aceton verdampft und der Plastifizierer mit Hexan herausgelöst. Die Tapes werden mit wässrig-alkoholischer KOH Lösung (Lösungsmittel: 70% Wasser, 30% Alkohol) befüllt und zwischen zwei Edelstahlelektroden gepreßt.

Ansprüche:

1. In elektrochemischen Bauelementen verwendbare, pastöse Masse, umfassend eine heterogene Mischung aus
 - (A) einer mindestens ein organisches Polymer, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymere enthaltenden oder hieraus bestehenden Matrix,
 - (B) einer elektrochemisch aktivierbaren, die Matrix nicht oder im wesentlichen nicht lösenden, anorganischen oder im wesentlichen anorganischen Flüssigkeit,
 - und
 - (C) ggf. einem pulverförmigen Feststoff, der gegenüber der elektrochemisch aktivierbaren Flüssigkeit im wesentlichen inert ist.
2. Pastöse Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix (A) zusätzlich einen Plastifizierer und/oder ein Lösungs- oder Quellmittel enthält.
3. Pastöse Masse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix (A) ein vernetzbares, flüssiges oder weiches Harz ist oder ein solches enthält.
4. Pastöse Masse nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Harz ausgewählt ist unter vernetzbaren Additionspolymeren und Kondensationsharzen, insbesondere Aminoplasten, Phenoplasten, Epoxidharzen, Polyestern, Polycarbamaten und Methylmethacrylat-Reaktionsharzen.
5. Pastöse Masse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Polymere der Matrix (A) ausgewählt ist unter natürlichen Polymeren und synthetischen Polymeren sowie Mischungen hiervon, insbesondere natürlichen und synthetischen Polysacchariden, Proteinen, Harzen, Wachsen und halogenierten und nichthalogenierten Kautschuken, Thermoplasten und Thermoelastomeren.
6. Pastöse Masse nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix (A) mindestens ein in einem Lösungsmittel bzw. Quellmittel mindestens teilweise gelöstes bzw. gequollenes organisches Polymer enthält oder daraus besteht und das organische Polymer ausgewählt ist unter synthetischen Polymeren und natürlichen Polymeren sowie Mischungen hiervon.

7. Pastöse Masse nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in das Matrixmaterial (A) weiterhin ein hygroskopisches Salz eingearbeitet ist.
- 5 8. Pastöse Masse nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrochemisch aktivierbare Flüssigkeit (B) ausgewählt ist unter Substanzen, die sich als positives Elektrodenmaterial eignen oder Substanzen, die sich als negatives Elektrodenmaterial eignen oder Substanzen, die sich als Elektrolyte eignen oder Substanzen, die sich als ionische oder
10 elektronische Zwischenleiter zwischen zwei in einem elektrochemischen Bauelement benachbart anordbaren solchen Substanzen oder Materialien eignen.
9. Pastöse Masse nach Anspruch 8, worin die Flüssigkeit (B) eine wasserhaltige oder wasserfreie, anorganische oder im wesentlichen anorganische Flüssigkeit ist und ungelösten Festelektrolyten und/oder einen gemischten Leiter und/oder
15 Elektrolytmaterial enthält.
10. Pastöse Masse nach Anspruch 8 oder 9, worin die anorganische Flüssigkeit Magnesiumchlorid enthält.
20
11. Pastöse Masse nach Anspruch 8, worin die Flüssigkeit Vanadium-Oxihalogenid, wäßrige oder wasserfreie Schwefelsäure, Kalilauge oder $\text{LiAlCl}_4/\text{SO}_2$ ist oder im wesentlichen enthält.
- 25 12. Pastöse Masse nach einem der Ansprüche 8 bis 11, worin die anorganische Flüssigkeit weiterhin einen hydrophilen organischen Zusatz, bevorzugt einen Alkohol, enthält.
- 30 13. Pastöse Masse nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Festsubstanz (C) ausgewählt ist unter SiO_2 , Si_3N_4 , Al_2O_3 , AlN , MgO oder Mischungen hieraus.

14. Selbsttragende oder auf einem Substrat aufliegende Schicht, umfassend eine heterogene Mischung aus
- (A) einer mindestens ein organisches Polymer enthaltenden oder hieraus bestehenden Matrix wie in einem der voranstehenden Ansprüche 1 bis 7 definiert,
 - (B) einer elektrochemisch aktivierbaren, die Matrix nicht oder nicht wesentlich lösenden, anorganischen oder im wesentlichen anorganischen Flüssigkeit, und
 - (C) ggf. einem pulverförmigen Feststoff, der gegenüber der elektrochemisch aktivierbaren Flüssigkeit im wesentlichen inert ist.
15. Selbsttragende oder auf einem Substrat aufliegende Schicht nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht eine flexible Schicht ist.
16. Schichtverbund mit elektrochemischen Eigenschaften, umfassend
- (1.) eine flexible, ein organisches Polymer enthaltende Schicht, die ein für positive Elektroden geeignetes Material enthält,
 - (2.) eine Schicht gemäß einem der Ansprüche 14 oder 15, worin die elektrochemisch aktivierbare Flüssigkeit (B) ausgewählt ist unter Substanzen mit Elektrolyt-Eigenschaften, und
 - (3.) eine flexible, ein organisches Polymer enthaltende Schicht, die ein für negative Elektroden geeignetes Material enthält.
17. Schichtverbund mit elektrochemischen Eigenschaften, umfassend
- (1) eine Schicht gemäß einem der Ansprüche 14 oder 15, worin die anorganische Flüssigkeit ein flüssiges, für eine Kathode oder für eine Anode geeignetes Material ist,
 - (2) eine flexible Schicht, die einen in eine organische Polymermatrix eingebetteten Festelektrolyten enthält,
- und
- (3) eine flexible Schicht, die eingebettet in eine organische Polymermatrix flüssiges oder festes Elektrodenmaterial enthält, das die Gegenelektrode des Elektrodenmaterials der Schicht (1) darstellen kann.

18. Schichtverbund mit elektrochemischen Eigenschaften nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich auf der Schicht mit positivem Elektrodenmaterial eine als untere Ableitelektrode dienende Schicht und auf der Schicht mit negativem Elektrodenmaterial eine als obere Ableitelektrode dienende Schicht aufgebracht ist.
19. Schichtverbund mit elektrochemischen Eigenschaften nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zwischen der als untere Ableitelektrode dienenden Schicht und der Schicht mit positiven Elektrodenmaterial und/oder zwischen der als obere Ableitelektrode dienenden Schicht und der Schicht mit negativem Elektrodenmaterial eine dünne Kunststoffschicht vorhanden ist, die leitende, metallische Elemente oder Legierungen aus diesen Elementen enthält, die geeignet sind, Elektronen vom jeweiligen Elektrodenmaterial auf die jeweilige Ableitelektrode zu transportieren.
20. Schichtverbund nach einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Kathodenmaterial ein in einem protonenabspaltenden Lösungsmittel, bevorzugt in H_2O gelöstes Salz, bevorzugt ein Lithiumsalz ist und das Anodenmaterial ein aprotisches Material ist.
21. Verwendung des Schichtverbundes nach einem der Ansprüche 16 bis 20 in einer Primärbatterie, einer Sekundärbatterie, oder einer Zersetzungsbatterie.
22. Verwendung eines Schichtverbundes gemäß Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten eine Dicke von etwa $10\ \mu m$ bis etwa 2 mm aufweisen.
23. Verwendung mindestens einer Schicht nach einem der Ansprüche 14 oder 15 in einer Niedertemperaturbrennstoffzelle, in Solarzellen oder in elektrochemischen Sensoren, insbesondere in einem elektrochemischen Sensor zur Feuchtigkeitsmessung.
24. Verfahren zum Herstellen einer pastösen Masse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß ein vernetzbares Präpolymerisat mit der elektrochemisch aktivierbaren Flüssigkeit (B) und ggf. mit dem Feststoff (C) zusammengegeben und mit diesen innig vermischt wird.

25. Verfahren zum Herstellen einer pastösen Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Polymer, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymere mit einem Plastifizierungsmittel und ggf. mit dem Feststoff (C) zusammengegeben und innig vermischt werden, anschließend ein Lösungsmittel zugegeben wird, in dem sich hauptsächlich der Plastifizierer löst, der in dem Lösungsmittel gelöste Plastifizierer aus der Masse wieder herausgewaschen und die Masse ggf. vom Lösungsmittel befreit wird, und schließlich die elektrochemisch aktivierbare Flüssigkeit (B) zugegeben wird.
26. Verfahren zum Herstellen einer selbsttragenden oder aufliegenden Schicht nach einem der Ansprüche 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß als pastöse Masse eine solche eingesetzt wird, deren Matrix (A) aus einem vernetzbaren Polymeren oder Präpolymeren besteht und die aus dieser pastösen Masse erzeugte Schicht anschließend einer Vernetzung der Polymerkomponente unterzogen wird, die photochemisch, durch Elektronenstrahlen oder durch Wärme oder durch Eintauchen der Schicht in ein chemisches Vernetzungsmittel bewirkt wird.
27. Verfahren zum Herstellen einer selbsttragenden oder aufliegenden Schicht nach Anspruch 26, worin die Matrix (A) aus einem Harz besteht und die gebildete Schicht mit Hilfe von UV- oder Elektronenbestrahlung ausgehärtet wird.
28. Verfahren zum Herstellen einer selbsttragenden oder aufliegenden Schicht nach einem der Ansprüche 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß eine pastöse Masse hergestellt wird, die aus einer heterogenen Mischung aus (A) mindestens einem organischen Polymer, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymeren, einem Plastifizierer und einem Lösungs- oder Quellmittel sowie (C) ggf. einem pulverförmigen Feststoff besteht oder diese Komponenten enthält, die pastöse Masse anschließend in die gewünschte Schichtform überführt und in dieser Form durch Abdampfen des Lösungs- oder Quellmittels und ggf. weitere Maßnahmen verfestigt wird, daß anschließend mit Hilfe eines Lösemittels für den Plastifizierer dieser aus der verfestigten Schicht herausgelöst wird und schließlich die dadurch entstandenen Kavitäten durch Eintauchen in (B) eine elektrochemisch aktivierbare, die Matrix nicht oder im wesentlichen nicht lösende, anorganische oder im wesentlichen anorganische Flüssigkeit mit dieser befüllt werden.

29. Verfahren nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganische
oder im wesentlichen anorganische Flüssigkeit ein in einem zumindest teilweise
organischen Lösungsmittel gelöstes Salz ist, und daß im Anschluß an das
Befüllen der Kavitäten die organische Komponente des Lösemittels ausgetrieben
5 und durch eine anorganische Komponente, vorzugsweise H₂O, ersetzt wird.
30. Verfahren zum Herstellen eines Schichtverbundes nach einem der Ansprüche 17
bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die jeweils für eine Schicht vorgesehenen
pastösen Massen nacheinander mit Hilfe eines Pastenauftragsverfahrens,
10 besonders bevorzugt mit Hilfe eines Druckverfahrens, auf einem Substrat
aufgebracht werden und die Schichten anschließend in ihren endverfestigten
Zustand gebracht werden.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

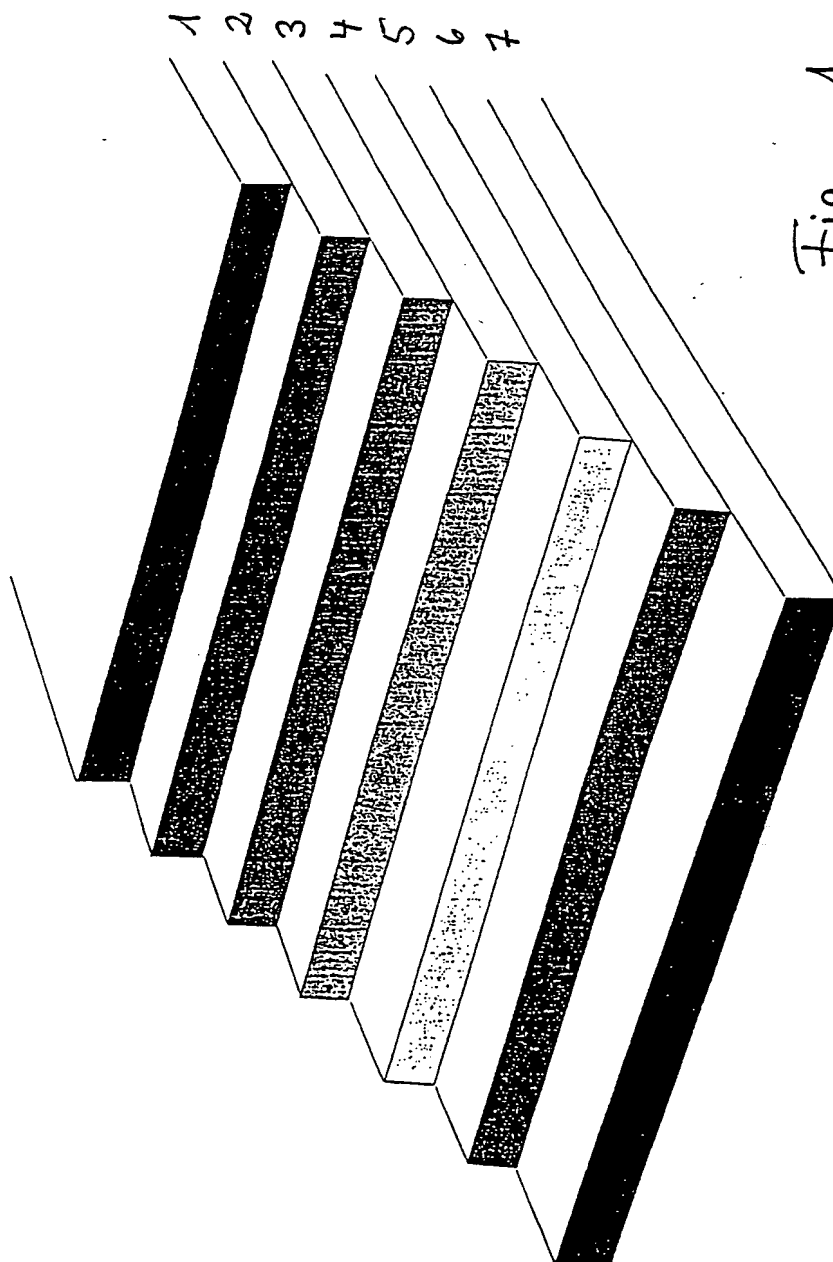


Fig. 1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

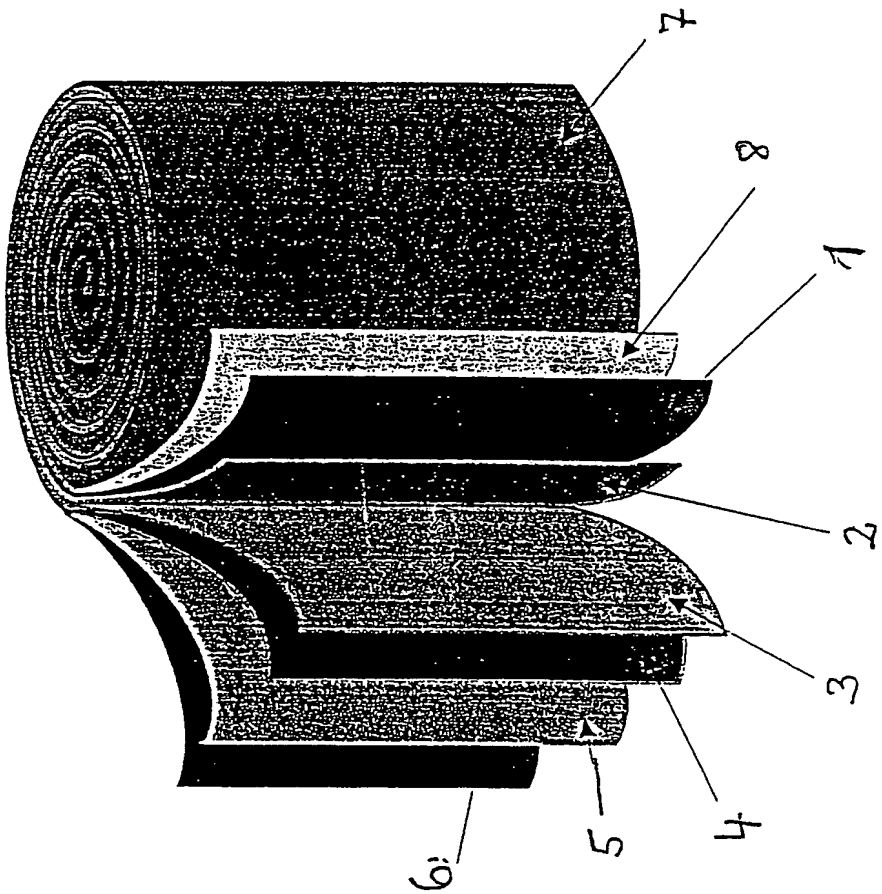


Fig. 2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

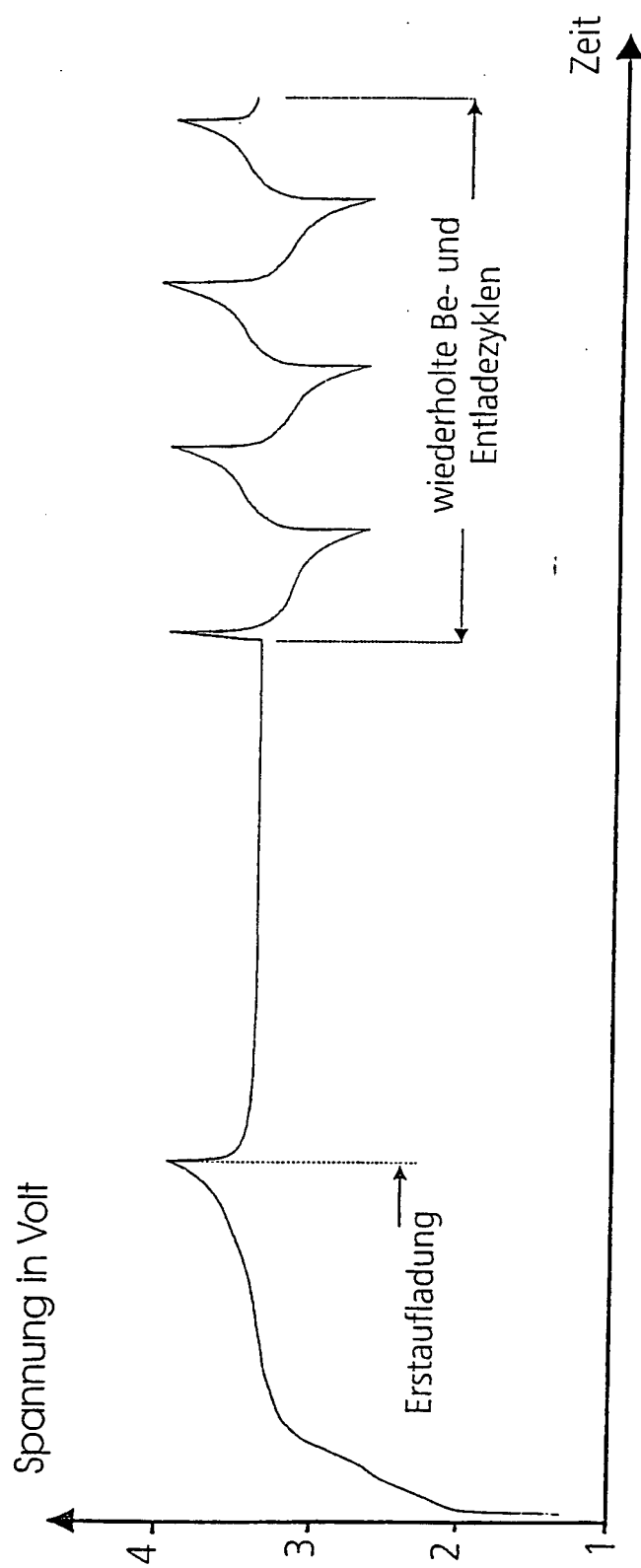


Fig. 3

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 99/07855

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 H01M4/02 H01M4/04 H01M4/06 H01M4/62 H01M8/10
H01M10/40 H01M6/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 18173 A (GOLOVIN MILTON NEAL ; BRODD RALPH (US); ISAACSON MARK (US); CHALONE) 30 April 1998 (1998-04-30) page 2, line 16 - line 25 page 3, line 18 - page 4, line 5 page 4, line 23 - page 5, line 9 page 5, line 23 - page 6, line 19 page 8, line 10 - line 15 page 9, line 2 - line 16 page 10, line 24 - page 11, line 9 page 13, line 25 - page 14, line 26 page 15, line 1 - page 16, line 12 page 22, line 22 - page 23, line 25 example 4C	1-5, 8, 9, 13, 14, 16, 21, 22, 25-27
A	— — / —	11, 24, 28, 30

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 February 2000

Date of mailing of the international search report

06/03/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Gamez, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/07855

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 97 49106 A (LITHIUM TECHNOLOGY CORP ;KEJHA JOSEPH B (US)) 24 December 1997 (1997-12-24)</p> <p>page 1, line 3 - line 10 page 5, line 20 -page 6, line 22 page 9, line 15 -page 10, line 14 example 2 page 17, line 13 - line 22 claims 1,2,7</p>	<p>1,2,4,5, 8,9,13, 14,16, 21,23,24</p>
X	<p>US 5 648 011 A (BLONSKY PETER MILLER) 15 July 1997 (1997-07-15)</p> <p>column 3, line 31 - line 40 column 4, line 3 - line 64 column 5, line 13 - line 49</p>	<p>1,2,4,5, 8,9,13, 14,21, 24,26,27</p>
P,X	<p>WO 99 44245 A (PELED EMANUEL ;DUVDEVANI TAIR (IL); MELMAN AVI (IL); UNIV RAMOT (I) 2 September 1999 (1999-09-02)</p> <p>page 3, line 5 - line 28 page 4, line 4 - line 29 page 5, line 4 - line 7 page 6, line 9 - line 13 page 7, line 21 - line 27 page 8, line 6 - line 24 page 9, line 18 - line 27 page 11, line 3 - line 20 claims 1,2,6-9,23,24,26; examples 5,9; table 1</p>	<p>1,2,4,5, 8,13,14, 21,22, 24,25</p>
A		16,30
X	<p>JP 10 247417 A (SAMSUNG DISPLAY DEVICES CO LTD) 14 September 1998 (1998-09-14)</p> <p>-& US 6 001 509 A (SAMSUNG DISPLAY DEVICES CO LTD) 14 December 1999 (1999-12-14) column 2, line 39 - line 43 column 2, line 55 - line 62 column 3, line 39 - line 43 column 3, line 50 - line 53 column 7, line 27 - line 67</p>	<p>1,2,4,5, 8,9,13, 14,16, 21-24</p>
P,X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 05, 31 May 1999 (1999-05-31) & JP 11 031414 A (SHOWA DENKO KK), 2 February 1999 (1999-02-02) abstract</p>	<p>1,21</p>
A		26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Search Application No

PCT/EP 99/07855

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
W0 9818173 A	30-04-1998	AU 4751297 A EP 0951743 A	15-05-1998 27-10-1999
W0 9749106 A	24-12-1997	US 5529707 A	25-06-1996
US 5648011 A	15-07-1997	NONE	
W0 9944245 A	02-09-1999	AU 2636999 A	15-09-1999
JP 10247417 A	14-09-1998	US 6001509 A	14-12-1999
JP 11031414 A	02-02-1999	NONE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

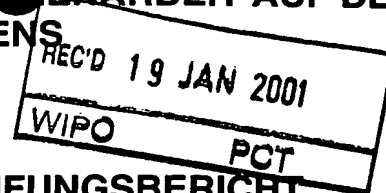
VERTRAG ÜBER

INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)




Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 10535p	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/07855	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 15/10/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 20/10/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK H01M4/02		
Anmelder FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG ... et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - ☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 7 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☒ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 11/05/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 17.01.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Hammerstein, G Tel. Nr. +49 89 2399 8175 

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. Grundlag des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-4,6-11,13-17 ursprüngliche Fassung

5,12 eingegangen am 13/10/2000 mit Schreiben vom 10/10/2000

Patentansprüche, Nr.:

1-20 eingegangen am 29/12/2000 mit Schreiben vom 29/12/2000

Zeichnungen, Blätter:

1/3-3/3 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/07855

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-20
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-20
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-20
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VI. Bestimmte angeführte Unterlagen

1. Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regel 70.10)

und / oder

2. Nicht-schriftliche Offenbarungen (Regel 70.9)

siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Die im Recherchenbericht genannten vorveröffentlichten Dokumente beziehen sich auf pastöse Massen welche ein Polymer (A) enthalten und zur Herstellung von Komponenten elektrochemischer Zellen verwendet werden.

Aus der WO-A-9818173 (siehe besonders Seite 2, Zeile 16 bis Seite 6, Zeile 26) ist die Herstellung von Elektroden und Elektrolyten bekannt, welche aus einer Masse aus Polymer, "toughening agent" wie Aluminiumoxid oder Siliciumoxid, und anorganischem Salz in einem Lösungsmittel bestehen. Die vorgeschlagenen Lösungsmittel sind vollständig organischer Natur.

Das in der Anmeldung zitierte Dokument US-A-5456000 beschreibt ein Verfahren, bei dem als Elektrolyt eine Polymermatrix aus Polyvinylidendifluorid-Hexafluorpropylen-Copolymer und einem Plastifizierer hergestellt wird, der Plastifizierer anschließend herausgelöst wird und in den entstandenen Kavitäten Elektrolytlösung eingelagert wird. Auch diese Elektrolytlösung ist vollständig organisch.

Gegenüber dem zitierten Stand der Technik unterscheiden sich die unabhängigen Ansprüche der vorliegenden Anmeldung durch die anorganische Flüssigkeit (B), welche ein Elektrodenmaterial, einen Zwischenleiter oder einen maximal 70 Vol.% mit Wasser mischbares, organisches Lösungsmittel enthaltenden Elektrolyten darstellt.

Keines der im Recherchenbericht genannten, vorveröffentlichten Dokumente weist auf andere als vollständig organische Lösungsmittel für den Elektrolyten hin, flüssige anorganische Elektroden sind ebenfalls nicht erwähnt.

Gegenüber den im Recherchenbericht zitierten, nicht vorveröffentlichten Dokumenten ist der Gegenstand der Ansprüche 1-20 daher neu und nicht naheliegend. Die Anforderungen des Artikels 33(1) PCT werden demnach gegenüber diesen Dokumenten erfüllt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Zu Punkt VI

Bestimmte angeführte Unterlagen

Die vorliegende Anmeldung beansprucht die Priorität vom 28.02.1999 (DE 19908532.3) zurecht. Die im Internationalen Recherchenbericht zitierten, mit "P,X" gekennzeichneten Dokumente sind daher kein relevanter Stand der Technik.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

entfernen, sondern müssen ggf. durch ein entsprechendes Lösungsmittel herausgelöst werden. Das Einarbeiten eines Plastifizierers bewirkt eine hohe mechanische Flexibilität der aus der pastösen Masse erzeugbaren Schicht.

- 5 Der Fachmann kennt geeignete Weichmacher für die jeweiligen Kunststoffgruppen. Sie müssen mit dem Kunststoff, in den sie eingearbeitet werden sollen, gut verträglich sein. Gängige Weichmacher sind hochsiedende Ester der Phthalsäure oder der Phosphorsäure, beispielsweise Dibutylphthalat oder Dioctylphthalat. Weiterhin eignen sich beispielsweise Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Dimethoxyethan,
- 10 Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Butyrolacton, Ethylmethylsulfon, Polyethylenglykol, Tetraglyme, 1,3-Dioxolan oder S,S-Dialkyldithiocarbonat.

- (Die Zugabe von Feststoff (C) dient unter anderem einer Verbesserung der Eigenschaften der Matrix (A), z.B. in Bezug auf deren Stützung oder das Verhalten
- 15 beim Ziehen des Tapes. Der Feststoff (C) sollte in fein verteilter Form (z.B. als Pulver) eingesetzt werden. Es eignen sich alle Substanzen, die von der Flüssigkeit (B) nicht angegriffen, insbesondere auch oxidativ/reduktiv nicht verändert werden. Da diese häufig chemisch sehr aggressiv ist, wird man vorwiegend Substanzen wie SiO_2 , Si_3N_4 , Al_2O_3 , AlN , MgO (oder Mischungen hiervon) und dergleichen verwenden. Es sind aber auch alle anderen
- 20 Substanzen verwendbar, die gegenüber dem jeweils eingesetzten Elektrolyten oder Elektrodenmaterial inert sind.

- Die als Elektrode, Elektrolyt oder dergleichen einzusetzende Flüssigkeit soll, zumindest in wesentlichen Teilen, anorganischer Natur sein. Als Elektrodenmaterial kann
- 25 (ein Vanadium-Oxidhalogenid wie) beispielsweise Vanadiumoxichlorid oder -bromid zur Verwendung kommen, bei dem sich die Oxidationsstufe des Vanadiums über VOX , VOX_2 , VO_2X von +III nach +V erhöhen kann. Mit derartigen Materialien lassen sich Zersetzungselektroden erhalten, die im Vergleich zu Interkalationselektroden den Vorteil aufweisen, daß sie die für Interkalationselektroden typische Volumenausdehnung nicht aufweisen. Hierdurch läßt
- 30 sich eine verbesserte Alterungsbeständigkeit erzielen.

- Als Elektrolytmaterial kann im Prinzip jeder für das jeweilige System geeignete flüssige Elektrolyt verwendet werden; eine Vielzahl solcher Systeme und entsprechender Elektrolyte ist bekannt. So können wäßrige Systeme wie Schwefelsäure bzw. KOH als
- 35 protonenleitende Elektrolyte in Systemen wie Bleiakkumulatoren oder Ni-Pb-Akkumulatoren bzw. Nickel-Cadmium- bzw. Nickelmetall-hydrid-Akkumulatoren eingesetzt werden, wodurch sich vorteilhafte Packungsdichten erreichen lassen.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Erfindungsgemäß hat sich herausgestellt, daß besonders vorteilhafte Stromdichten im Akkumulator erzielt werden, wenn gewisse Grenzbedingungen eingehalten werden. Die Stromdichte läßt sich bekanntlich durch den Widerstand des Elektrolyten einstellen. Ist sie zu hoch gewählt, so können die Elektroden durch Polarisierung langfristig zerstört werden; ist sie zu niedrig, so ist die Leistung des hergestellten Akkumulators nur für wenige Einsatzgebiete ausreichend. Die genannte Grenzbedingung liegt vorzugsweise bei 1 mA/cm². Wenn die Elektrolytschicht etwa 100 µm dick ist, ruft eine Stromdichte von 1 mA/cm² einen durch den Widerstand bedingten Spannungsabfall von vernachlässigbaren 0,1 V hervor. Wenn beispielsweise ein Elektrolyt eine Leitfähigkeit von 10¹ S/cm besitzt, wird durch die Mikro-Geometrie in der Schicht (Füllstoff und Kanäle) die auf die Schicht bezogene Leitfähigkeit etwa bei 10⁻⁶ S/cm liegen. Ein sehr empfehlenswertes Kriterium ist es, die Schichtdicke d im Verhältnis zur Leitfähigkeit σ_{ion} und einem ionischen Widerstand (Ω) und in Bezug auf die Fläche A so zu wählen, daß die folgende Formel erfüllt wird:

$$200 \Omega < d/(\sigma_{ion} \cdot A).$$

Dieses Kriterium läßt sich bei Einsatz der erfindungsgemäßen "Tapes" in hervorragender Weise einhalten.

Die genannte dreischichtige Zelle (oder jedes beliebige andere elektrochemische Bauelement, bestehend aus positiver Elektrode/Elektrolyt/negativer Elektrode) kann zusätzlich mit Ableitelektroden (Schichten 1 und 7 der Figur 1) versehen sein. Diese bestehen zweckmäßigerweise aus Folien der geeigneten Materialien (Materialien für Ableitelektroden, die in der Lithiumtechnologie verwendet werden können, sind weiter vorne beschrieben).

In einer speziellen Ausgestaltung der Erfindung wird zwischen die untere Ableitelektrode und die ihr benachbarte Elektrode sowie ¹⁰⁴⁵ die obere Ableitelektrode und die ihr benachbarte Elektrode eine weitere dünne Kunststoffschicht ("Zwischentape", Schichten 2 und 6 der Figur 1) eingearbeitet, die ebenfalls mit Hilfe einer pastösen Masse hergestellt sein kann. Diese dünne Kunststoffschicht sollte leitende, metallische Elemente oder Legierungen aus solchen Elementen enthalten, die geeignet sind, Elektronen vom jeweiligen Elektrodenmaterial auf die jeweilige Ableitelektrode zu transportieren. Beispiele hierfür sind die Elemente Gold, Platin, Rhodium und Kohlenstoff oder Legierungen aus diesen Elementen, wenn die Kunststoffschicht zwischen positiver Elektrode und zugehöriger Ableitelektrode angeordnet werden soll.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Ansprüche:

1. In elektrochemischen Bauelementen verwendbare, pastöse Masse, umfassend eine heterogene Mischung aus
 - (A) einer mindestens ein organisches Polymer, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymere enthaltenden oder hieraus bestehenden Matrix,
 - (B) einem die Matrix nicht oder im wesentlichen nicht lösenden flüssigen, anorganischen oder im wesentlichen anorganischen Elektrodenmaterial oder einem solchen Elektrolyten oder einem solchen ionischen oder elektronischen Zwischenleiter zwischen zwei in einem elektrochemischen Bauelement benachbart anordbaren Elektrolyten/Elektroden, mit der Maßgabe, daß der Elektrolyt bis zu 70 Vol.-% mit Wasser mischbares, organisches Lösungsmittel enthalten kann, bezogen auf die Menge des insgesamt eingesetzten Lösungsmittels, und
 - (C) ggf. einem pulverförmigen Feststoff, der gegenüber der elektrochemisch aktivierbaren Flüssigkeit im wesentlichen inert ist.
2. Pastöse Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix (A) zusätzlich einen Plastifizierer und/oder ein Lösungs- oder Quellmittel enthält.
3. Pastöse Masse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix (A) ein vernetzbares, flüssiges oder weiches Harz ist oder ein solches enthält.
4. Pastöse Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix (A) mindestens ein in einem Lösungsmittel bzw. Quellmittel mindestens teilweise gelöstes bzw. gequollenes organisches Polymer enthält oder daraus besteht und das organische Polymer ausgewählt ist unter synthetischen Polymeren und natürlichen Polymeren sowie Mischungen hiervon.
5. Pastöse Masse nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in das Matrixmaterial (A) weiterhin ein hygroskopisches Salz eingearbeitet ist.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

6. Pastöse Masse nach einem der voranstehenden Ansprüche, worin die Flüssigkeit (B) eine wasserhaltige oder wasserfreie, anorganische oder im wesentlichen anorganische Flüssigkeit ist und ungelösten Festelektrolyten und/oder einen gemischten Leiter und/oder Elektrolytmaterial enthält.
- 5
7. Pastöse Masse nach einem der voranstehenden Ansprüche, worin die anorganische Flüssigkeit Magnesiumchlorid enthält.
8. Selbsttragende oder auf einem Substrat aufliegende Schicht, umfassend eine
- 10 heterogene Mischung aus
- (A) einer mindestens ein organisches Polymer enthaltenden oder hieraus bestehenden Matrix wie in einem der voranstehenden Ansprüche 1 bis 5 definiert,
- (B) einem die Matrix nicht oder im wesentlichen nicht lösenden flüssigen, anorganischen oder im wesentlichen anorganischen Elektrodenmaterial oder
- 15 einem solchen Elektrolyten oder einem solchen ionischen oder elektronischen Zwischenleiter zwischen zwei in einem elektrochemischen Bauelement benachbart anordbaren Elektrolyten/Elektroden, mit der Maßgabe, daß der Elektrolyt bis zu 70 Vol.-% mit Wasser mischbares, organisches Lösungsmittel enthalten kann, bezogen auf die Menge des insgesamt eingesetzten Lösungsmittels,
- 20 und
- (C) ggf. einem pulverförmigen Feststoff, der gegenüber der elektrochemisch aktivierbaren Flüssigkeit im wesentlichen inert ist.
- 25

THIS PAGE BLANK (USPTO)

9. Schichtverbund mit elektrochemischen Eigenschaften, umfassend

- (1.) eine flexible, ein organisches Polymer enthaltende Schicht, die ein für positive Elektroden geeignetes Material enthält,
- (2.) eine Schicht gemäß Anspruch 8, worin (B) aus der Gruppe der Elektrolyte ausgewählt ist, und
- (3.) eine flexible, ein organisches Polymer enthaltende Schicht, die ein für negative Elektroden geeignetes Material enthält.

10. Schichtverbund mit elektrochemischen Eigenschaften, umfassend

- (1.) eine Schicht gemäß Anspruch 8, worin (B) aus der Gruppe der Kathoden- und Anodenmaterialien ausgewählt ist,
- (2.) eine flexible Schicht, die einen in eine organische Polymermatrix eingebetteten Festelektrolyten enthält, und
- (3.) eine flexible Schicht, die eingebettet in eine organische Polymermatrix flüssiges oder festes Elektrodenmaterial enthält, das die Gegenelektrode des Elektrodenmaterials der Schicht (1) darstellen kann.

11. Schichtverbund mit elektrochemischen Eigenschaften nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich auf der Schicht mit positivem Elektrodenmaterial eine als untere Ableitelektrode dienende Schicht und auf der Schicht mit negativem Elektrodenmaterial eine als obere Ableitelektrode dienende Schicht aufgebracht ist.

12. Schichtverbund nach einem der Ansprüche 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Kathodenmaterial ein in einem protonenabspaltenden Lösungsmittel, bevorzugt in H_2O gelöstes Salz, bevorzugt ein Lithiumsalz ist und das Anodenmaterial ein aprotisches Material ist.

13. Verwendung des Schichtverbundes nach einem der Ansprüche 9 bis 12 in einer Primärbatterie, einer Sekundärbatterie, oder einer Zersetzungsbatterie.

14. Verwendung mindestens einer Schicht nach Anspruch 8 in einer Niedertemperaturbrennstoffzelle, in Solarzellen oder in elektrochemischen Sensoren, insbesondere in einem elektrochemischen Sensor zur Feuchtigkeitsmessung.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

15. Verfahren zum Herstellen einer pastösen Masse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein vernetzbares Präpolymerisat mit dem flüssigen Elektrodenmaterial, Elektrolyten oder Zwischenleiter (B) und ggf. mit dem Feststoff (C) zusammengegeben und mit diesen innig vermischt wird.
- 5
16. Verfahren zum Herstellen einer pastösen Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Polymer, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymere mit einem Plastifizierungsmittel und ggf. mit dem Feststoff (C) zusammengegeben und innig vermischt werden, anschließend ein Lösungsmittel zugegeben wird, in dem sich hauptsächlich der Plastifizierer löst, der in dem Lösungsmittel gelöste Plastifizierer aus der Masse wieder herausgewaschen und die Masse ggf. vom Lösungsmittel befreit wird, und schließlich das flüssige Elektrodenmaterial oder der flüssige Elektrolyt oder Zwischenleiter (B) zugegeben wird.
- 10
17. Verfahren zum Herstellen einer selbsttragenden oder aufliegenden Schicht nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als pastöse Masse eine solche eingesetzt wird, deren Matrix (A) aus einem vernetzbaren Polymeren oder Präpolymeren besteht und die aus dieser pastösen Masse erzeugte Schicht anschließend einer Vernetzung der Polymerkomponente unterzogen wird, die photochemisch, durch Elektronenstrahlen oder durch Wärme oder durch Eintauchen der Schicht in ein chemisches Vernetzungsmittel bewirkt wird.
- 15
- 20

THIS PAGE BLANK (USPTO)

18. Verfahren zum Herstellen einer selbsttragenden oder aufliegenden Schicht nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine pastöse Masse hergestellt wird, die aus einer heterogenen Mischung aus (A) mindestens einem organischen Polymer, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymeren, einem Plastifizierer und einem Lösungs- oder Quellmittel sowie (C) ggf. einem pulverförmigen Feststoff besteht oder diese Komponenten enthält, die pastöse Masse anschließend in die gewünschte Schichtform überführt und in dieser Form durch Abdampfen des Lösungs- oder Quellmittels und ggf. weitere Maßnahmen verfestigt wird, daß anschließend mit Hilfe eines Lösemittels für den Plastifizierer dieser aus der verfestigten Schicht herausgelöst wird und schließlich die dadurch entstandenen Kavitäten durch Eintauchen in (B) ein die organische Matrix nicht oder im wesentlichen nicht lösendes flüssiges anorganisches oder im wesentlichen anorganisches Elektrodenmaterial oder einen solchen Elektrolyten oder einen solchen ionischen oder elektronischen Zwischenleiter zwischen zwei in einem elektrochemischen Bauelement benachbart anordbaren Elektrolyten/Elektroden mit diesem befüllt werden, mit der Maßgabe, daß der Elektrolyt bis zu 70 Vol.-% mit Wasser mischbares, organisches Lösungsmittel enthalten kann, bezogen auf die Menge des insgesamt eingesetzten Lösungsmittels.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit (B) ein in einem zumindest teilweise organischen Lösungsmittel gelöstes Salz ist, und daß im Anschluß an das Befüllen der Kavitäten die organische Komponente des Lösemittels ausgetrieben und durch eine anorganische Komponente, vorzugsweise H₂O, ersetzt wird.

20. Verfahren zum Herstellen eines Schichtverbundes nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die jeweils für eine Schicht vorgesehenen pastösen Massen nacheinander mit Hilfe eines Pastenauftragsverfahrens, besonders bevorzugt mit Hilfe eines Druckverfahrens, auf einem Substrat aufgebracht werden und die Schichten anschließend in ihren endverfestigten Zustand gebracht werden.

* * *

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT INTERNATIONAL COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 21 June 2000 (21.06.00)	
International application No. PCT/EP99/07855	Applicant's or agent's file reference 10535p
International filing date (day/month/year) 15 October 1999 (15.10.99)	Priority date (day/month/year) 20 October 1998 (20.10.98)
Applicant BIRKE, Peter et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

11 May 2000 (11.05.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Pascal Piriou
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)